

S5 1 PN=JP 2001332494
?t s5/5

5/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

10/549900
JC17 Rec'd PCT/PTO 20 SEP 2005

07104837

SEMICONDUCTOR ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

PUB. NO.: 2001-332494 [*JP 2001332494* A]

PUBLISHED: November 30, 2001 (200111130)

INVENTOR(s): AZUMA HIROZUMI
TAKEUCHI AKIHIRO
ITO TADASHI
MOTOHIRO TOMOMI
MURAZAKI SHUNICHI
FUKUSHIMA HIDEOKI
YAMAGUCHI KOJI

APPLICANT(s): TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

AICHI STEEL WORKS LTD

APPL. NO.: 2000-155253 [JP 2000155253]

FILED: May 25, 2000 (20000525)

INTL CLASS: H01L-021/20; H01L-031/04

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a semiconductor element, by which silicon layer having a sufficient thickness and having large grain sizes necessary to obtain a high photoelectric conversion efficiency as a solar battery can be manufactured with a high productivity, and also to provide a semiconductor element which can exhibit a high photoelectric conversion efficiency when used for a solar battery.

SOLUTION: The method for manufacturing a semiconductor element includes steps of forming a crystalline silicon layer of polycrystalline silicon or fine crystalline silicon on a substrate, forming an amorphous silicon layer on the crystalline silicon layer, and crystallizing the amorphous silicon layer by irradiating a surface of the amorphous silicon layer with a laser to make rough silicon crystalline grains in the crystalline silicon layer.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-332494

(P2001-332494A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 L 21/20		H 0 1 L 21/20	5 F 0 5 1
31/04		31/04	X 5 F 0 5 2
			A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-155253 (P2000-155253)	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22) 出願日	平成12年5月25日 (2000. 5. 25)	(71) 出願人	000116655 愛知製鋼株式会社 愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地
		(72) 発明者	東 博純 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子の製造方法および半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 太陽電池として高い光電変換効率を得るのに必要な、粒径の大きなシリコン結晶粒を含むシリコン層を、十分な厚さで生産性高く製造することが可能な、半導体素子の製造方法を提供すること。また、太陽電池に用いたときに高い光電変換能率を発揮する半導体素子を提供すること。

【解決手段】 基板上に、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層を形成する工程と、前記結晶性シリコン層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、前記アモルファスシリコン層表面にレーザを照射して、前記結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒を粗大化させるとともに、前記アモルファスシリコン層を結晶化させる工程とを含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層を形成する工程と、前記結晶性シリコン層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、

前記アモルファスシリコン層表面にレーザを照射して、前記結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒を粗大化させるとともに、前記アモルファスシリコン層を結晶化させる工程と、を含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項2】前記アモルファスシリコン層の厚さは、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の半導体素子の製造方法。

【請求項3】基板上に、ドーパントの含有量が 10^{15} cm^{-3} 以上である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるドーブ層を形成する工程と、

前記ドーブ層上に、ドーパントの含有量が 10^{15} cm^{-3} 未満である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるノンドーブ層を形成する工程と、

前記ノンドーブ層表面にレーザを照射して、前記ノンドーブ層および前記ドーブ層中のシリコン結晶粒を粗大化させる工程と、を含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項4】前記ノンドーブ層の厚さは、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項3記載の半導体素子の製造方法。

【請求項5】前記レーザは、パルス幅 $30 \sim 50$ ナノ秒のエキシマレーザであり、前記照射は、 $100 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のエネルギー密度で実施されることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項6】第1の電極と絶縁層とを備えた基板と、該基板上に形成された、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層と、該結晶性シリコン層上に形成された、粗大化されたシリコン結晶粒を有する結晶性シリコン層と、該粗大化されたシリコン結晶粒を有する結晶性シリコン層上に形成された、第2の電極と、を備えることを特徴とする半導体素子。

【請求項7】前記結晶性シリコン層におけるシリコン結晶粒の平均粒径は $5 \sim 50 \text{ nm}$ であり、前記粗大化されたシリコン結晶粒を有する結晶性シリコン層におけるシリコン結晶粒の平均粒径は $50 \text{ nm} \sim 500 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項6記載の半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子の製造方法および半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】太陽電池は、環境に対する影響が少ない

発電手段として注目されている。現在実用化されている太陽電池は、化合物系太陽電池とシリコン系太陽電池に大別される。化合物系太陽電池としては、CdS等のII-VI族化合物太陽電池やInP等のIII-V族化合物太陽電池が挙げられる。

【0003】一方、シリコン系太陽電池は、薄膜タイプである非晶質系太陽電池（アモルファスシリコン太陽電池）とバルクタイプである結晶系太陽電池に分類され、結晶系太陽電池は、さらに単結晶シリコン太陽電池と多結晶シリコン太陽電池に分類される。

【0004】アモルファスシリコン太陽電池は、薄膜タイプであるためシリコン材料の使用量を少なくすることが可能であるが、光電変換効率が低いために特定の電力を得ようとする面積を広くする必要があり、また、紫外線により劣化しやすいという問題がある。これに対して、バルクタイプの太陽電池は、紫外線による劣化は問題とならないものの、製造に多くのシリコンを使用するため低コスト化がはかれないという問題点がある。

【0005】したがって、紫外線に対する耐性を上げ且つシリコン使用量を低減するという観点から、紫外線で劣化しない多結晶シリコンまたは単結晶シリコンを薄膜化し、これらにより太陽電池を構成することが研究されている。

【0006】例えば、プラズマCVDやレーザスパッタ等により多結晶シリコン膜を作製する方法が試みられているが、シリコン結晶粒の粗大化がはかれず、緻密で均質な膜を作製することも困難であるため、太陽電池としての実用に耐えない。また、シリコン単結晶基板上にシリコンをエピタキシャル成長させたものから、エピタキシャル成長させたシリコン部分を採取する方法が提案されているが、エピタキシャル成長した膜は容易にはがすことができず、製造プロセスにも長時間が必要となる。

【0007】薄膜化の方法としては、さらに、アモルファスシリコン膜を加熱しながらレーザアニールし、アモルファスシリコン膜の膜厚方向の温度コントロールをして結晶化する方法（特開平04-286318号公報参照）、絶縁性基板上にアモルファスシリコンを製膜し、レーザ照射後、電気炉による熱処理を行う方法（特開平04-186721号公報および特開平04-186723号公報参照）、単結晶シリコンにアモルファスシリコンを製膜し、レーザ照射によりアモルファスシリコンを結晶化させる方法（特開昭55-77146号公報参照）等のように、アモルファスシリコン膜をまず形成し、それを結晶化させるという試みがなされている。

【0008】また、絶縁基板上に形成された多結晶シリコン層の所定スポットにレーザ照射等して結晶粒を増大させ種結晶としたのち、アモルファスシリコン層を積層しアニールする方法（特開平02-188499号公報参照）等のように、多結晶シリコン層をまず形成し、多結晶シリコン中における結晶粒を粗大化させるという試

みもある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平04-286318号公報に開示された方法では、レーザ照射前にシリコン膜を酸化しない雰囲気と比較的高温度に保持する必要がある、特開平04-186721号公報および特開平04-186723号公報に開示された方法では、電気炉による数時間以上の熱処理を必要とし、さらに、特開昭55-77146号公報に開示された方法では、シリコン単結晶基板を必要とすることや結晶化に長時間を必要とするため、いずれも、生産性やコストの面で問題がある。

【0010】また、特開平02-188499号公報に開示された方法は、アモルファスシリコン層を形成した後に長時間のアニールが必要であり生産性に劣るという問題があり、さらには、この方法では、薄膜トランジスタ用シリコン膜の形成は可能であるが、太陽電池用の厚膜が形成できないという問題がある。

【0011】また、従来のプラズマCVD手法で形成した多結晶シリコン薄膜においては、膜質が悪い場合には、レーザ光反射率が低く膜内での熱伝導率が悪くなり、多結晶シリコン薄膜の表面付近に関してはレーザアニールによる結晶粒の粗大化は比較的行えるものの、基板付近は熱が伝わらないため膜質が改善されず、膜全体の太陽電池としての性能は低くなる。一方、膜質を改善し、緻密な多結晶シリコンまたは微結晶シリコンとした場合には、レーザ光反射率が70%以上と高くなり、レーザ光からのエネルギー供給が不十分となる。また、熱伝導度も高くなるため膜全体を結晶粒が粗大化する温度にすることが難しい。

【0012】特に、太陽電池では、シリコン膜内にpn接合を形成するためシリコン膜にボロンやリン等をドーブする。そのため膜質は改善されるが、レーザアニールはより困難になる。レーザアニールを十分に行うためレーザ光のエネルギー密度を上げると膜全体が熔融し、島状の組織となり太陽電池としての機能がなくなってしまう。また、シリコン膜を一定温度に保つために電気炉等で加熱する場合には、例えば、900℃以上、10時間以上といった高温長時間の熱処理が必要となるために、太陽電池の構造に制約を与えたり、製造コストが高くなったりするという問題がある。

【0013】また、アモルファスシリコン太陽電池を直接レーザアニールして、アモルファスシリコン層を多結晶化することも考えられるが、通常のアモルファスシリコン太陽電池の膜厚は0.5μm以下であるため、太陽光を吸収するには膜厚が不十分であり、従来のバルクタイプの多結晶シリコン太陽電池並みの光電変換効率(12%以上)を得ることができない。

【0014】本発明は、このような技術的課題に鑑みてなされたものであり、太陽電池として高い光電変換効率

を得るのに必要な、粒径の大きなシリコン結晶粒を含むシリコン層を、十分な厚さで生産性高く製造することが可能な、半導体素子の製造方法を提供することを目的とする。また、粒径の大きなシリコン結晶粒を含むシリコン層を備え、太陽電池に用いたときに高い光電変換効率を発揮する半導体素子を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、基板上に形成された多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層の上に、アモルファスシリコン層を設けレーザアニールする方法、または、基板上に形成された、ドーバントを含む多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるドーブ層の上に、ノンドーブ層を設けレーザアニールする方法により、太陽電池として高い光電変換効率を得るのに必要な、粒径の大きなシリコン結晶粒を含むシリコン層を、十分な厚さで生産性高く製造することが可能であることを見出した。また、この製造方法により得られる半導体素子が、粒径の大きなシリコン結晶粒を含むシリコン層を備え、太陽電池用に用いたときに高い光電変換効率を発揮することを見出し、本発明を完成させた。

【0016】すなわち、本発明は、(1)基板上に、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層を形成する工程と、(2)前記結晶性シリコン層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、(3)前記アモルファスシリコン層表面にレーザを照射して、前記結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒を粗大化させるとともに、前記アモルファスシリコン層を結晶化させる工程とを含むことを特徴とする半導体素子の製造方法を提供するものである。

【0017】アモルファスシリコンは、多結晶シリコンや微結晶シリコンに比べて熱伝導率が低いため、アモルファスシリコン層表面にレーザが照射されると、アモルファスシリコン層は比較的短時間に熔融し、熔融することによりさらにレーザ吸収率が高まる。熔融したアモルファスシリコン層に十分な熱量が貯えられると、熱伝導により多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層に熱が伝わり、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンの温度が穏やかに上昇し、結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒の粗大化が実現する。

【0018】また、多結晶シリコンや微結晶シリコンは熱伝導率が高いことから、熱が結晶性シリコン層の深部まで伝わり、結晶性シリコン層の深部までシリコン結晶粒の粗大化が生じ、太陽電池として高い光電変換効率を得るのに必要な、粒径の大きなシリコン結晶粒を含むシリコン層の厚さが十分となる。一方、熔融したアモルファスシリコン層は、レーザ照射が終了すると多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層への熱の逃げのため穏やかに温度が下がり、液滴状になら

ずに平坦で比較的大きな結晶層を形成する。

【0019】さらに、上記方法によれば、レーザ照射を行うことのみにより、アモルファスシリコン層の結晶化と、結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒の粗大化の両方が実施されるため、結晶粒の粗大化に多くの工程を必要としない。また、高温長時間の熱処理も要求されない。したがって、生産性を向上させることが可能になる。

【0020】本発明において、前記アモルファスシリコン層の厚さは、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。アモルファスシリコン層の厚さがこのような範囲にある場合は、レーザ光による加熱によりこの層全体が比較的短時間に熔融するため、結晶性シリコン層における結晶粒の粗大化が促進される傾向にある。

【0021】本発明は、また、(1)基板上に、ドーパントの含有量が 10^{15} cm^{-3} 以上である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるドーブ層を形成する工程と、(2)前記ドーブ層上に、ドーパントの含有量が 10^{15} cm^{-3} 未満である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるノンドーブ層を形成する工程と、

(3)前記ノンドーブ層表面にレーザを照射して、前記ノンドーブ層および前記ドーブ層中のシリコン結晶粒を粗大化させる工程とを含むことを特徴とする半導体素子の製造方法を提供するものである。

【0022】ドーパントを 10^{15} cm^{-3} 未満含有するノンドーブ層は、ドーパントを 10^{15} cm^{-3} 以上含有するドーブ層に比べてレーザの反射率や熱伝導率が低い。したがって、レーザが照射されたノンドーブ層は温度上昇しやすく、比較的短時間で熔融し、熔融することによりさらにレーザ吸収率が高まる。熔融したノンドーブ層に十分な熱量が貯えられると、次に熱伝導により多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるドーブ層に熱が伝わり、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンの温度が穏やかに上昇し、ドーブ層中のシリコン結晶粒の粗大化が実現する。

【0023】また、多結晶シリコンや微結晶シリコンは熱伝導率が高いことから、ドーブ層の深部までシリコン結晶粒の粗大化が生じ、太陽電池として高い光電変換効率を得るのに必要な、粒径の大きなシリコン結晶粒を含むシリコン層の厚さが十分となる。さらに、熔融したノンドーブ層は、レーザ照射が終了するとドーブ層への熱が散逸するため穏やかに温度が下がり、ドーブ層と同様にシリコン結晶粒の粗大化が生じる。

【0024】この方法によれば、上記と同様に、レーザ照射を行うことのみにより、ノンドーブ層の結晶粒の粗大化と、ドーブ層中のシリコン結晶粒の粗大化の両方が実施されるため、結晶粒の粗大化に多くの工程を必要とせず、高温長時間の熱処理も要求されない。したがって、生産性を向上させることが可能になる。

【0025】本発明における前記ノンドーブ層の厚さ

は、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ノンドーブ層の厚さがこのような範囲にある場合は、レーザ光による加熱によりこの層全体が比較的短時間に熔融するため、ドーブ層における結晶粒の粗大化が促進される傾向にある。

【0026】また、本発明においては、前記レーザは、パルス幅 $30 \sim 50$ ナノ秒のエキシマレーザであり、前記照射は、 $100 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のエネルギー密度で実施されることが好ましい。レーザがこのようなパルス幅を有するエキシマレーザであり、該エキシマレーザが上記のようなエネルギー密度で照射される場合には、結晶性シリコン層やドーブ層における結晶粒の粗大化が短時間化し、生産性がより向上する傾向にある。

【0027】本発明は、また、(1)第1の電極と絶縁層とを備えた基板と、(2)該基板上に形成された、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層と、(3)該結晶性シリコン層上に形成された、粗大化されたシリコン結晶粒を有する結晶性シリコン層と、(4)該粗大化されたシリコン結晶粒を有する結晶性シリコン層上に形成された、第2の電極とを備えることを特徴とする半導体素子を提供するものである。本発明の半導体素子は、このような構成を有するものであるため太陽電池用に用いたときに高い光電変換効率を発揮する。

【0028】本発明の半導体素子においては、前記結晶性シリコン層におけるシリコン結晶粒の平均粒径は $5 \sim 50 \text{ nm}$ であり、前記粗大化されたシリコン結晶粒を有する結晶性シリコン層におけるシリコン結晶粒の平均粒径は $50 \text{ nm} \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。本発明の半導体素子が、このような構成を有するものである場合は、太陽電池用に用いたとき光電変換率がより高くなる傾向にある。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明の半導体素子の製造方法は、基板上に、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層を形成する工程と、前記結晶性シリコン層上にアモルファスシリコン層を形成する工程と、前記アモルファスシリコン層表面にレーザを照射して、前記結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒を粗大化させるとともに、前記アモルファスシリコン層を結晶化させる工程とを含むものである。

【0030】本発明においては、まず、基板上に、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層を形成するが、この結晶性シリコン層の形成方法は特に制限されない。例えば、真空蒸着、スパッタ蒸着、イオンプレーティング等のPVD法；熱CVD、光CVD、プラズマCVD等のCVD法等、公知の方法が適用可能である。

【0031】本発明で用いられる基板の種類は特に制限

されず、例えば、シリコン基板、セラミックス基板、ステンレス鋼基板等を好適に用いることができる。また、本発明において多結晶シリコンとは、平均粒径が50 nm以上250 μ m以下のシリコン結晶粒を有する結晶性シリコンを意味し、微結晶シリコンとは、平均粒径が5 nm以上50 nm未満のシリコン結晶粒を有する結晶性シリコンを意味する。また、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンは、ドーパントを実質的に含有しないシリコンであっても、周期律表第III族の元素をドーパントとして含むp型のシリコンや周期律表V族の元素をドーパントとして含むn型のシリコンであってもよい。

【0032】ここで、ドーパントを実質的に含有しないシリコンとは、ドーパントの含有量が 10^{15} cm⁻³未満であるシリコンをいう。すなわち、ドーパントの含有量が0のシリコン、または、ドーパントを含有する場合はその濃度が 10^{15} cm⁻³未満であるシリコンをいう。ドーパントの含有量が 10^{15} cm⁻³未満であるシリコンは、CVD法を用いる場合は、ドーパントガスをモノシランガスに対して1 ppm未満とした混合ガスを用いることにより得ることができる。

【0033】また、基板上に形成される結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒の平均粒径が50 nm以上250 μ m以下となるように、多結晶シリコンからなる結晶性シリコン層を形成するためには、例えば、基板温度を600~900℃としCVD法によりモノシランガス等を基板表面に堆積成長させればよい。また、基板上に形成される結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒の平均粒径が5 nm以上50 nm未満となるように、微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層を形成するためには、例えば、基板温度を450~600℃としCVD法によりモノシランガス等を基板表面に堆積成長させればよい。

【0034】基板上に形成される、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層の厚さは、1~10 μ mであることが好ましく、1.5~3 μ mであることがより好ましい。結晶性シリコン層の厚さが1 μ m未満である場合は、膜厚が太陽電池として不適となる傾向にあり、10 μ mを越す場合は使用するシリコン量が増加し低価格化がはかれなくなる傾向にある。

【0035】基板上に、上記のようにして結晶性シリコン層を形成した後、該結晶性シリコン層上にアモルファスシリコン層を形成する。

【0036】ここで、アモルファスシリコン層を形成するアモルファスシリコンは、ドーパントを実質的に含まないシリコンであっても、周期律表第III族の元素をドーパントとして含むp型のシリコンや周期律表V族の元素をドーパントとして含むn型のシリコンであってもよい。ここで、ドーパントを実質的に含まないシリコンとは、上記と同様に、ドーパントの含有量が 10^{15} cm⁻³未満であるものをいう。なお、アモルファスシリコン層がドーパントを含む場合は、そのドーパントの種類は結

晶性シリコン層のドーパントの種類と同様であることが好ましい。

【0037】本発明において、アモルファスシリコン層の厚さは、0.01~0.5 μ mであることが好ましく、0.1~0.3 μ mであることがより好ましい。アモルファスシリコン層の厚さが0.01 μ m未満である場合は、レーザを照射したときに熔融するアモルファスシリコンの量が少なすぎて貯えられる熱量が少なくなるために、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層に伝達する熱量が不足して、シリコン結晶粒の粗大化が不十分となる傾向にある。一方、アモルファスシリコン層の厚さが0.5 μ mを超える場合は、レーザ照射の照射エネルギーを向上させたり、照射時間を長くする必要が生じ、生産性が悪化したり低価格化が困難になる傾向にある。

【0038】結晶性シリコン層上にアモルファスシリコン層を形成する方法は特に制限されず、上記のようなPVD法やCVD法が好適に適用可能である。例えば、CVD法により基板上に結晶性シリコン層を形成した後、引き続きCVD法によりアモルファスシリコン層を形成する場合においては、結晶性シリコン層が形成された基板を冷却して、0~50℃に保つようにすればよい。

【0039】このようにして、基板上に結晶性シリコン層およびアモルファスシリコン層をこの順に形成した後、アモルファスシリコン層の表面にレーザを照射し、前記結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒を粗大化させるとともに、前記アモルファスシリコン層を結晶化させる。

【0040】ここで、シリコン結晶粒の粗大化とは、シリコン結晶粒の平均粒径を2倍以上にすることを意味する。本発明において、結晶性シリコン層は多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなり、上述のように、多結晶シリコンは50 nm以上250 μ m以下のシリコン結晶粒を有し、微結晶シリコンは5 nm以上50 nm未満のシリコン結晶粒を有するものであるから、結晶性シリコン層におけるシリコン結晶粒は、5 nm~250 μ mの範囲の平均粒径を有する。粗大化によりシリコン結晶粒の平均粒径を2倍以上にした場合、シリコン結晶粒の平均粒径は10 nm~500 μ mとなる。本発明においては、粗大化されたシリコン結晶粒は50 nm~500 μ mの平均粒径を有していることが好ましい。

【0041】アモルファスシリコン層表面に照射するレーザは特に制限されないが、エキシマレーザであることが好ましい。エキシマレーザとしては、希ガスダイマエキシマレーザ、希ガスハライドエキシマレーザ、希ガス酸素エキシマレーザ、水銀ハライドエキシマレーザ等を用いることができ、なかでも、出力と効率の観点からKrFエキシマレーザ等の希ガスハライドエキシマレーザを用いることが好ましい。

【0042】アモルファスシリコン層表面にレーザを照射する場合において、上記のようなエキシマレーザであって、パルス幅が30～50ナノ秒であるものを、100～1000mJ/cm²のエネルギー密度で照射することが好ましい。パルス幅30～50ナノ秒である場合、エネルギー密度は250～600mJ/cm²であることがより好ましい。エネルギー密度が100mJ/cm²未満である場合は、アモルファスシリコン層の溶解が長時間化する傾向にあり、1000mJ/cm²を超す場合は、シリコン層全体が溶解し、シリコン層が島状となり層が破壊する傾向にある。

【0043】アモルファスシリコン層表面にレーザを照射することにより、アモルファスシリコン層は比較的短時間に溶解し、溶解したアモルファスシリコン層に十分な熱量が貯えられると、熱伝導により多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層に熱が伝わり、結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒の粗大化が実現する。このとき、シリコン結晶粒の粗大化は、アモルファスシリコン層表面から0.8～2.0μmの深さまで生じることが好ましく、1～1.5μmの深さまで生じることがより好ましい。粗大化が上記の範囲内である場合は、得られる半導体素子を太陽電池に応用した場合において、光電変換効率が上昇する傾向にある。

【0044】上述した半導体素子の製造方法に対して、例えば、以下のような新たな工程を付加することが可能である。この方法により得られる半導体素子は、例えば、太陽電池用シリコン半導体素子として好適に用いることができる。

【0045】すなわち、(1)基板上に、第1導電型ドーパントがドーブされた、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる第1の結晶性シリコン層を形成する工程と、(2)前記第1の結晶性シリコン層上に、前記第1導電型ドーパントがドーブされたアモルファスシリコン層を形成する工程と、(3)前記アモルファスシリコン層表面にレーザを照射して、前記第1の結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒を粗大化させるとともに、前記アモルファスシリコン層を結晶化させる工程と、(4)前記アモルファスシリコン層上に、第2導電型ドーパントがドーブされた、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる第2の結晶性シリコン層を形成する工程と、(5)前記第2の結晶性シリコン層表面にレーザを照射する工程とを含む方法を実施しpn接合を形成させ、さらに、第2の結晶性シリコン層上に楕形電極等を形成させ、基板に裏面電極などを蒸着させることにより、太陽電池用シリコン半導体素子を得ることができる。ここで、第1導電型ドーパントと第2導電型ドーパントのうち、一方は、周期律表第III族の元素とし、他方は、周期律表V族の元素とすればよい。

【0046】以上説明したように、上記の方法にしたがって、アモルファスシリコン層表面にレーザを照射する

と、アモルファスシリコンが溶解するが、レーザを照射する面をアモルファスシリコンからなる層ではなく、多結晶シリコン、微結晶シリコンまたは単結晶シリコンからなる層とした場合は、これらの層はレーザ照射によって容易に溶解しない。これは、アモルファスシリコンの熱伝導率は10W/mK程度であることに比べて、多結晶シリコンや微結晶シリコンはその数倍から10倍程度の熱伝導率を有し、また、単結晶シリコンは100～250W/mKと非常に大きな熱伝導率を有しており、レーザ照射により付与された熱エネルギーが容易に散逸するからである。

【0047】アモルファスシリコン層の一部がレーザ照射により溶解すると、熱伝導率は560W/mKとなり熱が伝わりやすい状態になるため、アモルファスシリコン層が均等に溶解し、熱がアモルファスシリコン層の下層に存在する多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層に伝わり温度が上昇する。この層の熱容量はアモルファスシリコン層のものよりも大きいいため溶解するには至らないが、シリコン結晶粒を粗大化するには十分な温度上昇が得られ、シリコン結晶粒の平均粒径が増大する。

【0048】したがって、多結晶シリコン層の上に微結晶シリコン層の表面層を設けて微結晶シリコン層に対してレーザ照射した場合、微結晶シリコン層の上に多結晶シリコン層の表面層を設けて多結晶シリコン層に対してレーザ照射した場合、さらには、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる層の上に、単結晶シリコン層の表面層を設けて単結晶シリコン層に対してレーザ照射した場合は、いずれも表面層が容易に溶解せず熱を貯えないために、表面層の下層に存在するシリコン結晶粒を粗大化することができない。

【0049】また、上記のように基板上に設ける層を二層化せず、基板上にアモルファスシリコン層のみを形成した場合には、アモルファスシリコンの熱伝導率が低いいため、レーザ照射によりアモルファスシリコン層の表面付近だけの温度上昇しか得られず、基板付近はアモルファスシリコンのままとなり、例えば、太陽電池としての性能が低下する。また、基板上に設ける層を、微結晶シリコン層または多結晶シリコン層のみの単層とした場合は、熱伝導率やレーザ反射率が高いため、高いエネルギー密度でのレーザ照射が必要になり、表面溶解時に急速にレーザ光の吸収率が高くなり、膜全体の温度コントロールが困難になる。

【0050】本発明は、上述の方法に加え、さらに以下の方法を提供するものである。すなわち、(1)基板上に、ドーパントの含有量が10¹⁵cm⁻³以上である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるドーブ層を形成する工程と、(2)前記ドーブ層上に、ドーパントの含有量が10¹⁵cm⁻³未満である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるノンドープ層を形成する工

程と、(3)前記ノンドープ層表面にレーザを照射して、前記ノンドープ層および前記ドープ層中のシリコン結晶粒を粗大化させる工程とを含むことを特徴とする半導体素子の製造方法を提供するものである。

【0051】ここで、多結晶シリコンおよび微結晶シリコンの定義は上述の通りであり、前者は、平均粒径が50nm以上250 μ m以下のシリコン結晶粒を有する結晶性シリコンを意味し、後者は、平均粒径が5nm以上50nm未満のシリコン結晶粒を有する結晶性シリコンを意味する。また、ドーパントとしては、ホウ素やアルミニウム等周期律表第III族の元素、リンや砒素等の周期律表V族の元素を用いることができる。本発明において、ドープ層のドーパントの含有量は 10^{15} cm⁻³以上であるが、ドープ層のドーパントの含有量は、 10^{17} ~ 10^{19} cm⁻³であることが好ましい。

【0052】基板上に、ドーパントを含有する、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるドープ層を形成する方法は特に制限されず、上記のようなPVD法やCVD法が好適に適用可能である。

【0053】基板上に形成されるドープ層中のシリコン結晶粒の平均粒径が50nm以上250 μ m以下となるように、多結晶シリコンからなるp型のドープ層を形成するためには、例えば、基板温度を600~900℃としCVD法によりモノシランおよびジボランの混合ガスを基板表面に堆積成長させればよい。また、基板上に形成されるドープ層中のシリコン結晶粒の平均粒径が5nm以上50nm未満となるように、微結晶シリコンからなるp型のドープ層を形成するためには、例えば、基板温度を450~600℃としCVD法によりモノシランおよびジボランの混合ガスを基板表面に堆積成長させればよい。

【0054】基板上に形成される、ドープ層の厚さは、1~10 μ mであることが好ましく、1.5~3 μ mであることがより好ましい。ドープ層の厚さが1 μ m未満である場合は、膜厚が太陽電池として不適となる傾向にあり、10 μ mを越す場合は使用するシリコン量が増加し低価格化がはかれなくなる傾向にある。

【0055】基板に、上記のようにしてドープ層を形成した後、該ドープ層上に、ドーパントの含有量が 10^{15} cm⁻³未満である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるノンドープ層を形成する。

【0056】本発明において、ノンドープ層とは、ドーパントの含有量が0の、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるシリコン層、または、ドーパントを含有する場合はその濃度が 10^{15} cm⁻³未満である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるシリコン層をいう。

【0057】ドープ層上にノンドープ層を形成する方法は特に制限されず、上記のようなPVD法やCVD法が好適に適用可能である。CVD法により基板上にドープ

層を形成した後に、引き続きCVD法によりノンドープ層を形成する場合は、例えば、基板の加熱温度はそのままにして、形成されるノンドープ層中のドーパントの含有量が 10^{15} cm⁻³未満となるように、モノシランガスとドーパントガスとの比率を調整すればよい。

【0058】形成されるノンドープ層中のドーパントの含有量を 10^{15} cm⁻³未満とするためには、CVD法を用いる場合は、モノシランガスに対して添加するドーパントガスの比率を、モノシランガスの1ppm未満にすればよい。

【0059】本発明において、ノンドープ層の厚さは、0.01~0.5 μ mであることが好ましく、0.1~0.3 μ mであることがより好ましい。ノンドープ層の厚さが0.01 μ m未満である場合は、レーザを照射したときに熔融するシリコンの量が少なすぎて貯えられる熱量が少なくなるために、ドープ層に伝達する熱量が不足して、シリコン結晶粒の粗大化が不十分となる傾向にある。一方、ノンドープ層の厚さが0.5 μ mを超える場合は、レーザ照射の照射エネルギーを向上させたり、照射時間を長くする必要が生じ、生産性が悪化したり低価格化が困難になる傾向にある。

【0060】このようにして、基板上にドープ層およびノンドープ層をこの順に形成した後、ノンドープ層の表面にレーザを照射し、前記ドープ層およびノンドープ層中のシリコン結晶粒を粗大化させる。

【0061】ここで、シリコン結晶粒の粗大化の定義、および粗大化後のシリコン結晶粒の好適な平均粒径は上記と同様である。また、ノンドープ層に照射するレーザとしては、上述のような種類のエキシマレーザが好適に用いられる。

【0062】ノンドープ層表面にレーザを照射する場合において、上記のようなエキシマレーザであって、パルス幅が30~50ナノ秒であるものを、100~1000mJ/cm²のエネルギー密度で照射することが好ましい。パルス幅30~50ナノ秒である場合、エネルギー密度は250~600mJ/cm²であることがより好ましい。エネルギー密度が250mJ/cm²未満である場合は、ノンドープ層の熔融が長時間化する傾向にあり、1000mJ/cm²を越す場合は、シリコン層全体が熔融しシリコン層が島状となり層が破壊する傾向にある。

【0063】ノンドープ層表面にレーザを照射すると、ノンドープ層はドープ層に比べてレーザの反射率や熱伝導率が低いために、ノンドープ層は温度上昇して比較的短時間で熔融する。熔融したノンドープ層に十分な熱量が貯えられると、次に熱伝導によりドープ層に熱が伝わり、ドープ層中のシリコン結晶粒の粗大化が実現する。このとき、シリコン結晶粒の粗大化は、ノンドープ層表面から0.8~2.0 μ mの深さまで生じることが好ましく、1~1.5 μ mの深さまで生じることがより好ま

しい。粗大化が上記の範囲内である場合は、得られる半導体素子を太陽電池に応用した場合において、光電変換効率が上昇する傾向にある。

【0064】上述した半導体素子の製造方法に対して、例えば、以下のような新たな工程を付加することが可能である。この方法により得られる半導体素子は、例えば、太陽電池用シリコン半導体素子として好適に用いることができる。

【0065】すなわち、(1)基板上に、第1導電型ドーパントを 10^{15} cm^{-3} 以上含有する、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるドーブ層を形成する工程と、(2)前記ドーブ層上に、前記第1導電型ドーパントの含有量が 10^{15} cm^{-3} 未満である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるノンドープ層を形成する工程と、(3)前記ノンドープ層表面にレーザを照射して、前記ノンドープ層および前記ドーブ層中のシリコン結晶粒を粗大化させる工程と、(4)前記ノンドープ層に第2導電型ドーパントをイオン注入する工程とを含む方法を実施しp n接合を形成させ、さらに、第2導電型ドーパントをイオン注入した後のノンドープ層上に櫛形電極等を形成させ、基板に裏面電極などを蒸着させることにより、太陽電池用シリコン半導体素子を得ることができる。ここで、第1導電型ドーパントと第2導電型ドーパントのうち、一方は、周期律表第III族の元素とし、他方は、周期律表V族の元素とすればよい。

【0066】上記の方法にしたがって、ノンドープ層表面にレーザを照射するとノンドープ層が熔融する。ノンドープ層が熔融すると熱伝導率は上昇し、熱がノンドープ層の下層に存在するドーブ層に伝わりドーブ層のシリコン結晶粒の平均粒径が増大する。レーザを照射する面がノンドープ層ではなくドーブ層である場合は、レーザ照射によって容易に熔融することはない。これは、ドーブ層はノンドープ層に比較してレーザの反射率や熱伝導率が高いため、レーザ照射により付与された熱エネルギーが容易に散逸するからである。したがって、ノンドープ層の上にドーブ層を設けてドーブ層に対してレーザ照射を行っても、ノンドープ層およびドーブ層におけるシリコン結晶粒を粗大化させることは困難である。また、基板上にドーブ層のみの単層を形成しても上記と同様の結果となる。基板上にノンドープ層のみの単層を形成した場合は、基板上にアモルファスシリコン層のみの単層を形成した場合と同様に、ノンドープ層の低熱伝導率のため、レーザ照射によりノンドープ層の表面付近だけが温度上昇して基板付近はシリコン結晶粒の粗大化が起これら、得られる半導体素子を太陽電池用に用いた場合十分な性能が得られない。

【0067】以上説明したように、レーザ照射によるシリコン結晶粒の粗大化は、基板上にシリコンの単層を形成するのみでは困難であり、また、基板上に異なるシリコン層を二層形成した場合であっても、本発明のような

特定の組み合わせとすることが必要になる。すなわち、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層上にアモルファスシリコン層を形成し、該アモルファスシリコン層表面にレーザ照射するか、ドーパントの含有量が 10^{15} cm^{-3} 以上である多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるドーブ層上に、ドーパントの含有量が 10^{15} cm^{-3} 未満である多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるノンドープ層を形成し、該ノンドープ層表面にレーザ照射することにより、シリコン結晶粒の粗大化が可能となる。

【0068】上述した本発明の半導体素子の製造方法により、以下のような構成を有した半導体素子を得ることができる。すなわち、(1)第1の電極と絶縁層とを備えた基板と、(2)該基板上に形成された、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層と、(3)該結晶性シリコン層上に形成された、粗大化されたシリコン結晶粒を有する結晶性シリコン層と、(4)該粗大化されたシリコン結晶粒を有する結晶性シリコン層上に形成された、第2の電極とを備える半導体素子を得ることができる。

【0069】このような構成を有した半導体素子は、高い光電変換効率を発揮する太陽電池として用いることができる。この場合において、上記第1の電極は裏面電極となり上記第2の電極は表面電極となる。なお、第2の電極は櫛歯状に形成して櫛形電極とすることができる。上記絶縁層としては、ガラス基板やセラミックス基板用いられる。また、粗大化されたシリコン結晶粒を有する結晶性シリコン層の厚さは、 $0.8 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。ここで、多結晶シリコン、微結晶シリコン、および粗大化の定義は上記と同様である。

【0070】本発明の半導体素子においては、前記結晶性シリコン層におけるシリコン結晶粒の平均粒径は $5 \sim 50 \text{ nm}$ であり、前記粗大化されたシリコン結晶粒を有する結晶性シリコン層におけるシリコン結晶粒の平均粒径は $50 \text{ nm} \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このような構成にすることにより、本発明の半導体素子を太陽電池に用いた場合の光電変換効率をより高くすることができる。

【0071】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0072】まず、基板上に形成された各種シリコン層のレーザ光に対する反射率の測定を行った(参考例1~8)。

【0073】(参考例1~8)表1に示すような組成のモノシラン(SiH_4)ガスとジボラン(B_2H_6)ガスまたは水素(H_2)ガスの混合ガス、もしくはモノシラン(SiH_4)ガスの単独ガスを用いて、プラズマC V

D法によりシリコン基板上に多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層を形成させた。 * 【0074】

* 【表1】

参考例番号	ガスの組成
参考例1	SiH ₄ およびSiH ₄ に対して1%のB ₂ H ₆
参考例2	SiH ₄ およびSiH ₄ に対して10ppmのB ₂ H ₆
参考例3	SiH ₄ およびSiH ₄ に対して5ppmのB ₂ H ₆
参考例4	SiH ₄ およびSiH ₄ に対して1ppmのB ₂ H ₆
参考例5	SiH ₄ およびSiH ₄ に対して0.5ppmのB ₂ H ₆
参考例6	SiH ₄ およびSiH ₄ に対して0.1ppmのB ₂ H ₆
参考例7	SiH ₄ のみ
参考例8	SiH ₄ およびSiH ₄ に対して400%のH ₂

【0075】これらの結晶性シリコン層表面に対して波長248nmのKrFエキシマレーザを照射し反射率(%)を測定した。得られた結果を図1に示す。なお、図1にはシリコン単結晶表面、およびシリコン基板上にプラズマCVD法により形成されたアモルファスシリコン層表面に対する波長248nmのKrFエキシマレーザの反射率も示した。

【0076】図1に示されるように、1ppm以上のジボランガスを含むモノシランガスを用いて形成された緻密な微結晶シリコン層表面、アモルファスシリコン層表面、およびシリコン単結晶表面の上記KrFエキシマレーザの反射率は60%以上であったのに対して、1ppm未満のジボランガスを含むモノシランガスを用いて形成された微結晶シリコン層表面、モノシランガスのみから形成された多結晶シリコン層表面、およびモノシランと水素の混合ガスから形成された多結晶シリコン層表面は上記KrFエキシマレーザの反射率は40%以下であった。一般に、モノシランガスに含まれるジボランガスなどの含有量が大きくなるにつれて、得られるシリコン層の緻密性は向上する。図1に示した結果は、緻密性が高い多結晶または微結晶シリコン層表面は反射率が大きくなることを示しており、反射率が大きくなると一般に吸収率が低下するから、シリコン層の緻密性が向上するにしたがって、波長248nmのKrFエキシマレーザによる溶解が困難になることを示唆している。

【0077】次に、シリコン結晶粒の粗大化の実験を行った(実施例1~11、比較例1~2)。

【0078】(実施例1)モノシラン(SiH₄)ガスとジボラン(B₂H₆)ガスの混合ガス(モノシランガスに対して2ppmのジボランガスを含む)を用い、CVD法によりシリコン基板上に厚さ2μmのp型微結晶シリコン層を形成した。このとき、シリコン基板の温度を800℃に維持して2時間製膜を行った。次いで、シリコン基板の温度を室温まで低下させ10分製膜することにより、p型微結晶シリコン層上に厚さ0.1μmのp

型アモルファスシリコン層を形成し、半導体素子を得た。

【0079】得られた半導体素子の断面図を図2に示す。図2に示されるように本実施例で得られた半導体素子は、シリコン基板1上に厚さ2μmのp型微結晶シリコン層2を有し、該p型微結晶シリコン層2上に厚さ0.1μmのp型アモルファスシリコン層3を有していた。なお、p型微結晶シリコン層2中のシリコン結晶粒の平均粒径は、10nmであった。

【0080】得られた半導体素子のp型アモルファスシリコン層表面に、パルス幅30ナノ秒のKrFエキシマレーザを照射した。このとき、照射したレーザのエネルギー密度は100~200mJ/cm²であり、アモルファスシリコン層表面での集光サイズは、12mm×1.7mmであった。KrFエキシマレーザを照射した後のレーザ照射部のp型アモルファスシリコン層の表面形態をFE-SEMで観察した。得られた走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。図3に示すように、p型アモルファスシリコン層において平均粒径100nmのシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、微結晶シリコン層中において平均粒径100nmのシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。また、シリコン結晶粒の粗大化はp型アモルファスシリコン層表面より0.8μmの深さまで生成していた。

【0081】(実施例2)シリコン基板の温度を室温まで低下させて製膜した時間を30分とした他は実施例1と同様にして、半導体素子を得た。得られた半導体素子は、シリコン基板上に厚さ2μmのp型微結晶シリコン層を有し、該微結晶シリコン層上に厚さ0.3μmのp型アモルファスシリコン層を有していた。このp型アモルファスシリコン層表面に実施例1と同様にして、KrFエキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部のp型アモルファスシリコン層の表面形態をFE-SEMで

観察した。

【0082】その結果、p型アモルファスシリコン層において平均粒径100 nmのシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、微結晶シリコン層中において平均粒径100 nmのシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。また、シリコン結晶粒の粗大化はp型アモルファスシリコン層表面より0.8 μ mの深さまで生成していた。

【0083】（実施例3）シリコン基板の温度を室温まで低下させて製膜した時間を50分とした他は実施例1と同様にして、半導体素子を得た。得られた半導体素子は、シリコン基板上に厚さ2 μ mのp型微結晶シリコン層を有し、該微結晶シリコン層上に厚さ0.5 μ mのp型アモルファスシリコン層を有していた。このp型アモルファスシリコン層表面に実施例1と同様にして、KrFエキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部のp型アモルファスシリコン層の表面形態をFE-SEMで観察した。

【0084】その結果、p型アモルファスシリコン層において平均粒径100 nmのシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、微結晶シリコン層中において平均粒径100 nmのシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。また、シリコン結晶粒の粗大化はp型アモルファスシリコン層表面より0.8 μ mの深さまで生成していた。

【0085】（実施例４）シリコン基板の温度を室温まで低下させて製膜した時間を７０分とした他は実施例１と同様にして、半導体素子を得た。得られた半導体素子は、シリコン基板上に厚さ２μmのp型微結晶シリコン層を有し、該微結晶シリコン層上に厚さ０．７μmのp型アモルファスシリコン層を有していた。このp型アモルファスシリコン層表面に実施例１と同様にして、KrFエキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部のp型アモルファスシリコン層の表面形態をFE-SEMで観察した。

【0086】その結果、p型アモルファスシリコン層において平均粒径100 nmのシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、微結晶シリコン層中において平均粒径100 nmのシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。しかしながら、実施例1〜3とは異なり、シリコン結晶粒の粗大化はアモルファスシリコン層表面より0.5 μ mの深さまでしか生成していなかった。

【0087】（実施例5）シリコン基板の温度を室温まで低下させて製膜した時間を100分とした他は実施例

1と同様にして、半導体素子を得た。得られた半導体素子は、シリコン基板上に厚さ $2\mu\text{m}$ のp型微結晶シリコン層を有し、該微結晶シリコン層上に厚さ $1.0\mu\text{m}$ のp型アモルファスシリコン層を有していた。このp型アモルファスシリコン層表面に実施例1と同様にして、KrFエキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部のp型アモルファスシリコン層の表面形態をFE-SEMで観察した。

【0088】その結果、p型アモルファスシリコン層において平均粒径100nmのシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、微結晶シリコン層中において平均粒径100nmのシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。しかしながら、実施例1〜3とは異なり、シリコン結晶粒の粗大化はp型アモルファスシリコン層表面より0.5μmの深さまでしか生成していなかった。

【0089】（実施例6）モノシラン（ SiH_4 ）ガスとジボラン（ B_2H_6 ）ガスの混合ガス（モノシランガスに対して8ppmのジボランガスを含有）を用い、CVD法によりシリコン基板上に厚さ $2\mu\text{m}$ のp型微結晶シリコン層（ドーブ層）を形成した。このとき、シリコン基板の温度を 800°C に維持して2時間製膜を行った。また、得られたドーブ層中におけるドーバント（ホウ素）の濃度は、 10^{15}cm^{-3} 以上であった。次いで、シリコン基板の温度はそのままにして、モノシランガスのみで10分製膜することにより、ドーブ層上に厚さ $0.1\mu\text{m}$ のノンドーブ層を形成し、半導体素子を得た。

【0090】得られた半導体素子の断面図を図4に示す。図4に示されるように本実施例で得られた半導体素子は、シリコン基板1上に厚さ $2\mu\text{m}$ のドーブ層4を有し、該ドーブ層4上に厚さ $0.1\mu\text{m}$ のノンドーブ層5を有していた。なお、ドーブ層4中のシリコン結晶粒の平均粒径は、 10nm であった。

【0091】得られた半導体素子のノンドープ層表面に実施例1と同様にして、KrFエキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部のノンドープ層の表面形態をFE-SEMで観察した。得られた走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。図5に示すように、ノンドープ層において平均粒径150 nmのシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、ドープ層中において平均粒径100 nmのシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。また、シリコン結晶粒の粗大化はノンドープ層表面より0.8 μ mの深さまで生成していた。

【0092】（実施例7）モノシランガスのみにして製膜した時間を30分とした他は実施例6と同様にして、半導体素子を得た。得られた半導体素子は、シリコン基板上に厚さ2 μm のp型微結晶シリコンからなるドーブ

層（ドーパント濃度： $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上）を有し、該ドーパ層上に厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のノンドープ層を有していた。このノンドープ層表面に実施例1と同様にして、KrFエキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部のノンドープ層の表面形態をFE-SEMで観察した。

【0093】その結果、ノンドープ層において平均粒径 150 nm のシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、ドーパ層中において平均粒径 100 nm のシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。また、シリコン結晶粒の粗大化はノンドープ層表面より $0.8 \mu\text{m}$ の深さまで生成していた。

【0094】（実施例8）モノシランガスのみにして製膜した時間を50分とした他は実施例6と同様にして、半導体素子を得た。得られた半導体素子は、シリコン基板上に厚さ $2 \mu\text{m}$ のp型微結晶シリコン層からなるドーパ層（ドーパント濃度： $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上）を有し、該ドーパ層上に厚さ $0.5 \mu\text{m}$ のノンドープ層を有していた。このノンドープ層表面に実施例1と同様にして、KrFエキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部のノンドープ層の表面形態をFE-SEMで観察した。

【0095】その結果、ノンドープ層において平均粒径 150 nm のシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、ドーパ層中において平均粒径 100 nm のシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。また、シリコン結晶粒の粗大化はノンドープ層表面より $0.8 \mu\text{m}$ の深さまで生成していた。

【0096】（実施例9）モノシランガスのみにして製膜した時間を70分とした他は実施例6と同様にして、半導体素子を得た。得られた半導体素子は、シリコン基板上に厚さ $2 \mu\text{m}$ のp型微結晶シリコン層からなるドーパ層（ドーパント濃度： $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上）を有し、該ドーパ層上に厚さ $0.7 \mu\text{m}$ のノンドープ層を有していた。このノンドープ層表面に実施例1と同様にして、KrFエキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部のノンドープ層の表面形態をFE-SEMで観察した。

【0097】その結果、ノンドープ層において平均粒径 150 nm のシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、ドーパ層中において平均粒径 100 nm のシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。しかしながら、実施例6～8とは異なり、シリコン結晶粒の粗大化はノンドープ層表面より $0.5 \mu\text{m}$ の深さまでしか生成していなかった。

【0098】（実施例10）モノシランガスのみにして製膜した時間を100分とした他は実施例6と同様にし

て、半導体素子を得た。得られた半導体素子は、シリコン基板上に厚さ $2 \mu\text{m}$ のp型微結晶シリコン層からなるドーパ層（ドーパント濃度： $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上）を有し、該微結晶シリコン層上に厚さ $1.0 \mu\text{m}$ のノンドープ層を有していた。このノンドープ層表面に実施例6と同様にして、KrFエキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部のアモルファスシリコン層の表面形態をFE-SEMで観察した。

【0099】その結果、ノンドープ層において平均粒径 150 nm のシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、ドーパ層中において平均粒径 100 nm のシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。しかしながら、実施例6～8とは異なり、シリコン結晶粒の粗大化はノンドープ層表面より $0.5 \mu\text{m}$ の深さまでしか生成していなかった。

【0100】（実施例11）モノシラン（ SiH_4 ）ガスとジボラン（ B_2H_6 ）ガスの混合ガス（モノシランガスに対して8ppmのジボランガスを含有）を用い、CVD法によりシリコン基板上に厚さ $2 \mu\text{m}$ のp型微結晶シリコン層からなるドーパ層（ドーパント濃度： $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上）を形成した。このとき、シリコン基板の温度を 800°C に維持して2時間製膜を行った。次いで、シリコン基板の温度はそのままにして、ジボランガスの濃度をモノシランガスの0.1ppmにして10分製膜することにより、ドーパ層上に厚さ $0.1 \mu\text{m}$ のノンドープ層を形成し、半導体素子を得た。なお、ノンドープ層中におけるドーパント（ホウ素）の濃度は、 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満であった。また、ドーパ層中のシリコン結晶粒の平均粒径は、 10 nm であった。

【0101】得られた半導体素子のノンドープ層表面に実施例1と同様にして、KrFエキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部のノンドープ層の表面形態をFE-SEMで観察した。得られた走査型電子顕微鏡写真を図6に示す。図6に示すように、ノンドープ層において平均粒径 150 nm のシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面をFE-SEMで観察した。その結果、ドーパ層中において平均粒径 100 nm のシリコン結晶粒が観察され、レーザ照射前に比べてシリコン結晶粒が粗大化していることが確かめられた。また、シリコン結晶粒の粗大化はノンドープ層表面より $0.8 \mu\text{m}$ の深さまで生成していた。

【0102】（比較例1）モノシラン（ SiH_4 ）ガスとジボラン（ B_2H_6 ）ガスの混合ガス（モノシランガスに対して8ppmのジボランガスを含有）を用い、CVD法によりシリコン基板上に厚さ $2 \mu\text{m}$ のp型微結晶シリコン層（ドーパント濃度： $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上）を形成し、半導体素子を得た。このとき、シリコン基板の温度を 800°C に維持して2時間製膜を行った。得られた半

導体素子の断面図を図 7 に示す。図 7 に示されるように本比較例で得られた半導体素子は、シリコン基板 1 上に厚さ $2\mu\text{m}$ の p 型微結晶シリコン層 2 を有していた。なお、p 型微結晶シリコン層 2 中のシリコン結晶粒の平均粒径は、 10nm であった。

【0103】得られた半導体素子の p 型微結晶シリコン層表面に実施例 1 と同様にして、KrF エキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部の微結晶シリコン層の表面形態を FE-SEM で観察した。得られた走査型電子顕微鏡写真を図 8 に示す。図 8 に示すように、p 型微結晶シリコン層において観察されたシリコン結晶粒の平均粒径は 10nm であり、シリコン結晶粒の粗大化が生じていないことがわかった。

【0104】(比較例 2) モノシラン (SiH_4) ガスとジボラン (B_2H_6) ガスの混合ガス (モノシランガスに対して 8ppm のジボランガスを含有) を用い、CVD 法によりシリコン基板上に厚さ $2\mu\text{m}$ の p 型の第 1 微結晶シリコン層 (ドーパント濃度: 10^{15}cm^{-3} 以上) を形成した。このとき、シリコン基板の温度を 800°C に維持して 2 時間製膜を行った。次いで、シリコン基板の温度はそのままにして、ジボランガスの濃度をモノシランガスの 1ppm にして 10 分製膜することにより、p 型の第 1 微結晶シリコン層上に厚さ $0.1\mu\text{m}$ の p 型の第 2 微結晶シリコン層 (ドーパント濃度: 10^{15}cm^{-3} 以上) を形成し、半導体素子を得た。なお、第 1 および第 2 微結晶シリコン層中のシリコン結晶粒の平均粒径は、 10nm であった。

【0105】得られた半導体素子の第 2 微結晶シリコン層表面に、実施例 1 と同様にして、KrF エキシマレーザの照射を行った後、レーザ照射部の第 2 微結晶シリコン層の表面形態を FE-SEM で観察した。その結果、第 2 微結晶シリコン層中に平均粒径 10nm のシリコン結晶粒が観察された。次いで、レーザ照射部の断面を FE-SEM で観察した。その結果、第 1 微結晶シリコン層中においても平均粒 10nm のシリコン結晶粒が観察された。したがって、第 1 および第 2 微結晶シリコン層においてはシリコン結晶粒の粗大化が生じていないことがわかった。

【0106】上記の実施例 1 ~ 5 の結果から、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなる結晶性シリコン層上にアモルファスシリコン層を形成し、該アモルファスシリコン層表面にレーザを照射することにより、結晶性シリコン層中のシリコン結晶粒が粗大化するとともに、アモルファスシリコン層が結晶化することが示された。また、アモルファスシリコン層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ を超える場合は、シリコン結晶粒が粗大化する部分はアモルファスシリコン層表面から約 $0.5\mu\text{m}$ の範囲となることがわかった。一方、アモルファスシリコン層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下である場合は、アモルファスシリコン層表面から深部にわたってシリコン結晶粒の粗大化が生じ

ることがわかった。

【0107】また、上記の実施例 6 ~ 11 の結果から、ドーパントの含有量が 10^{15}cm^{-3} 以上である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるドーパ層上に、ドーパントの含有量が 10^{15}cm^{-3} 未満である、多結晶シリコンまたは微結晶シリコンからなるノンドープ層を形成し、該ノンドープ層表面にレーザを照射することにより、ノンドープ層およびドーパ層中のシリコン結晶粒が粗大化することが示された。また、ノンドープ層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ を超える場合は、シリコン結晶粒が粗大化する部分はノンドープ層表面から約 $0.5\mu\text{m}$ の範囲となることがわかった。一方、ノンドープ層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下である場合は、ノンドープ層表面から深部にわたってシリコン結晶粒の粗大化が生じることがわかった。

【0108】また、比較例 1 ~ 2 の結果から、基板上に微結晶シリコンの単層を形成した場合や、基板上にドーパントの含有量が異なる微結晶シリコン層を 2 層形成した場合 (いずれの層もドーパント濃度が 10^{15}cm^{-3} 以上) は、レーザ照射によりシリコン結晶粒の粗大化は生じないことがわかった。

【0109】次に、本発明の方法にしたがって太陽電池を作製し、その性能評価を行った (実施例 12 ~ 20)。

【0110】(実施例 12) 本実施例における太陽電池の作製方法を図面 (図 9) を参照しつつ説明する。すなわち、モノシラン (SiH_4) ガスとジボラン (B_2H_6) ガスの混合ガス (モノシランガスに対して 8ppm のジボランガスを含有) を用い、CVD 法によりシリコン基板 1 上に厚さ $2\mu\text{m}$ の p 型微結晶シリコン層 2 を形成した。このとき、シリコン基板 1 の温度を 800°C に維持して 2 時間製膜を行った。次いで、シリコン基板 1 の温度を室温まで低下させ 10 分製膜することにより、p 型微結晶シリコン層 2 上に厚さ $0.1\mu\text{m}$ の p 型アモルファスシリコン層を形成した。次に、p 型アモルファスシリコン層表面に、エネルギー密度 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射条件でパルス幅 30 ナノ秒の KrF エキシマレーザを照射し、シリコン結晶粒の粗大化を行った。

【0111】リンを含む雰囲気下で、基板温度を 800°C としてモノシランガスをを用いて 20 分製膜することにより、厚さ $0.3\mu\text{m}$ の n 型微結晶シリコン層 10 を形成し、この n 型微結晶シリコン層 10 表面に対して、エネルギー密度 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射条件でパルス幅 30 ナノ秒の KrF エキシマレーザを照射し、シリコン結晶粒の粗大化を行った。

【0112】次いで、フォトリソグラフでレジストを用いて n 型微結晶シリコン層 10 の上に櫛形パターンを形成し、これにアルミニウムを蒸着することにより櫛形電極 12 を形成した。さらに、シリコン基板 1 に裏面電極 14 を蒸着して太陽電池を作製した。

【0113】（実施例13～15）シリコン基板の温度を室温まで低下させ製膜した時間を30分、50分、70分とし、p型微結晶シリコン層上に、それぞれ厚さ0.3 μ m、0.5 μ m、0.7 μ mのp型アモルファスシリコン層を形成した他は、実施例12と同様にして太陽電池を作製した。

【0114】（実施例16）モノシラン（SiH₄）ガスとジボラン（B₂H₆）ガスの混合ガス（モノシランガスに対して12ppmのジボランガスを含む）を用い、CVD法によりシリコン基板上に厚さ2 μ mのp型微結晶シリコン層（ドープ層）を形成した。このとき、シリコン基板の温度を800℃に維持して2時間製膜を行った。また、得られたドープ層中におけるドーパント（ホウ素）の濃度は、10¹⁵cm⁻³以上であった。次いで、シリコン基板の温度はそのままにして、ジボランガスの濃度をモノシランガスの0.1ppmにして10分製膜することにより、ドープ層上に厚さ0.1 μ mのノンドープ層を形成した。なお、ノンドープ層中におけるドーパント（ホウ素）の濃度は、10¹⁵cm⁻³未満であった。

【0115】次に、ノンドープ層表面に、エネルギー密度500mJ/cm²の照射条件でパルス幅30ナノ秒のKrFエキシマレーザを照射し、シリコン結晶粒の粗大化を行った。

【0116】次いで、ノンドープ層にリンをイオン注入することによりn型シリコン層を形成し、該n型シリコン層上にフォトリソグラフでレジストを用いて櫛形パターンを形成した。これにアルミニウムを蒸着することにより櫛形電極を形成し、さらに、シリコン基板1に裏面電極を蒸着して太陽電池を作製した。

【0117】（実施例17～20）ジボランガスの濃度をモノシランガスの0.1ppmにして製膜した時間を30分、50分、70分、100分とし、ドープ層上に、それぞれ厚さ0.3 μ m、0.5 μ m、0.7 μ m、1 μ mのノンドープ層を形成した他は、実施例16と同様にして太陽電池を作製した。

【0118】上記実施例12～20で得られた太陽電池の光電変換効率を、IPCE法に準じて測定し、それをまとめて図10に示した。なお、図10には、シリコン結晶粒の粗大化が行われていない太陽電池（緻密なシリコン結晶膜を有する）の光電変換効率も参考のために示した。

【0119】図10に示されるように、0.1～0.5 μ mのp型アモルファスシリコン層、または0.1～0.5 μ mのノンドープ層表面にレーザを照射して、シリコン結晶粒の粗大化を行ったものは非常に高い光電変換効率を有していた。これは、シリコン結晶粒がシリコン層の深部まで形成されていることに対応しているものと考えられる（実施例1～11参照）。

【0120】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、太陽電池として高い光電変換効率を得るのに必要な、粒径の大きなシリコン結晶粒を含むシリコン層を、十分な厚さで生産性高く製造することが可能な、半導体素子の製造方法を提供することが可能となる。また、粒径の大きなシリコン結晶粒を含むシリコン層を備え、太陽電池に用いたときに高い光電変換効率を発揮する半導体素子を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】基板上に形成された各種シリコン層のレーザ光に対する反射率を示す図である。

【図2】実施例1で得られた半導体素子の断面図を示す図である。

【図3】レーザ照射後の、実施例1のアモルファスシリコン層の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例5で得られた半導体素子の断面図を示す図である。

【図5】レーザ照射後の、実施例6のノンドープ層の走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】レーザ照射後の、実施例11のノンドープ層の走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】比較例1で得られた半導体素子の断面図を示す図である。

【図8】レーザ照射後の、比較例1の微結晶シリコン層の走査型電子顕微鏡写真である。

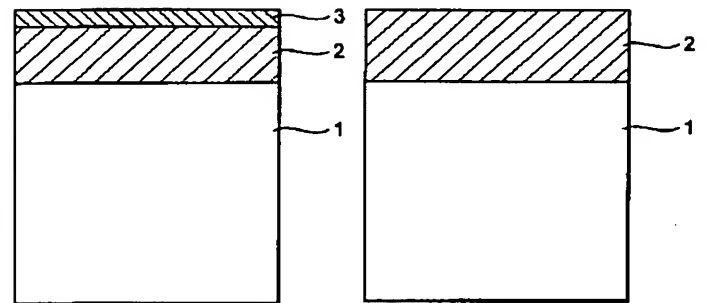
【図9】実施例12で得られた太陽電池の断面図を示す図である。

【図10】実施例12～20で得られた太陽電池の光電変換効率を示す図である。

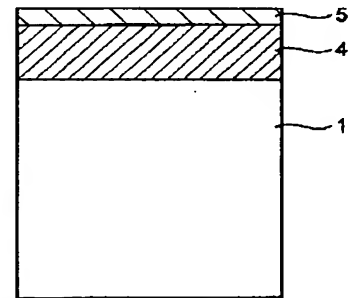
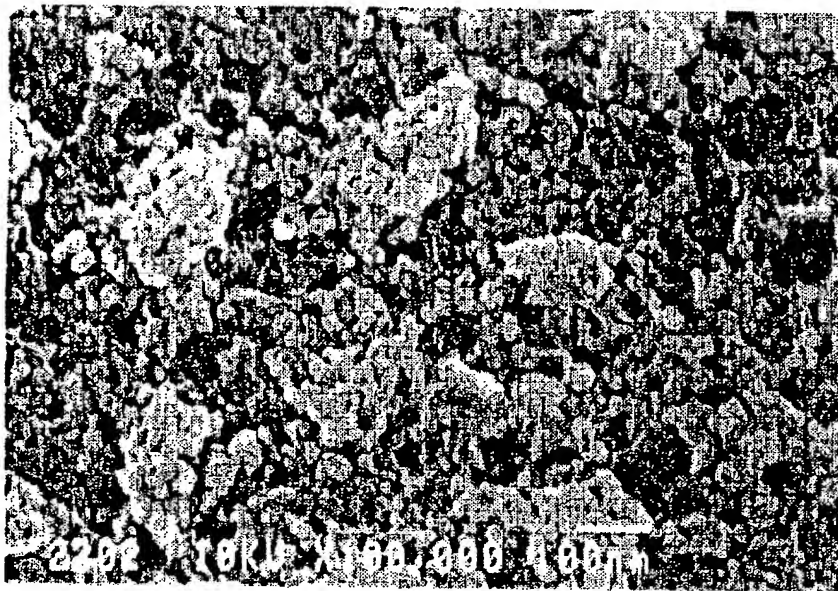
【符号の説明】

1…シリコン基板、2…p型微結晶シリコン層、3…p型アモルファスシリコン層、4…ドープ層、5…ノンドープ層、10…n型微結晶シリコン層、12…櫛形電極、14…裏面電極。

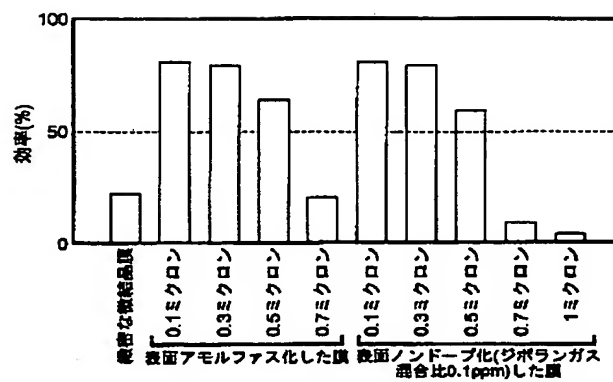
【図 7】



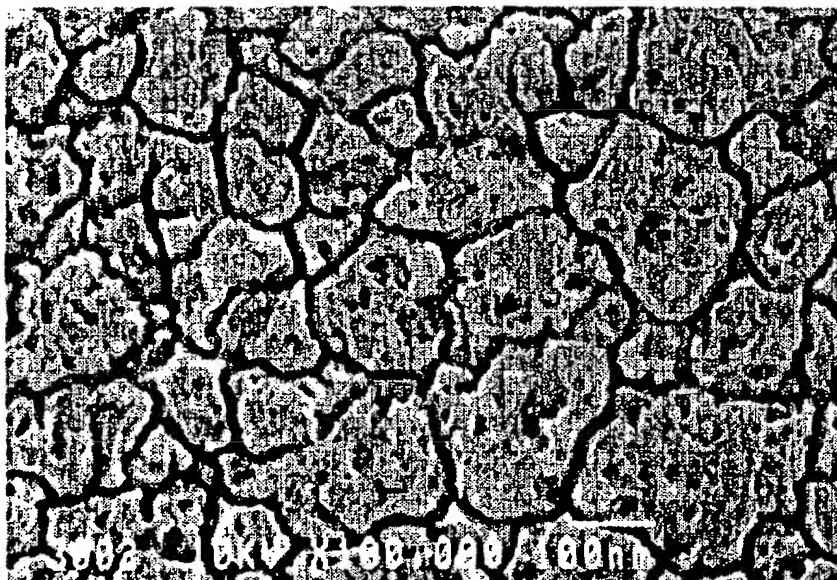
【圖 3】



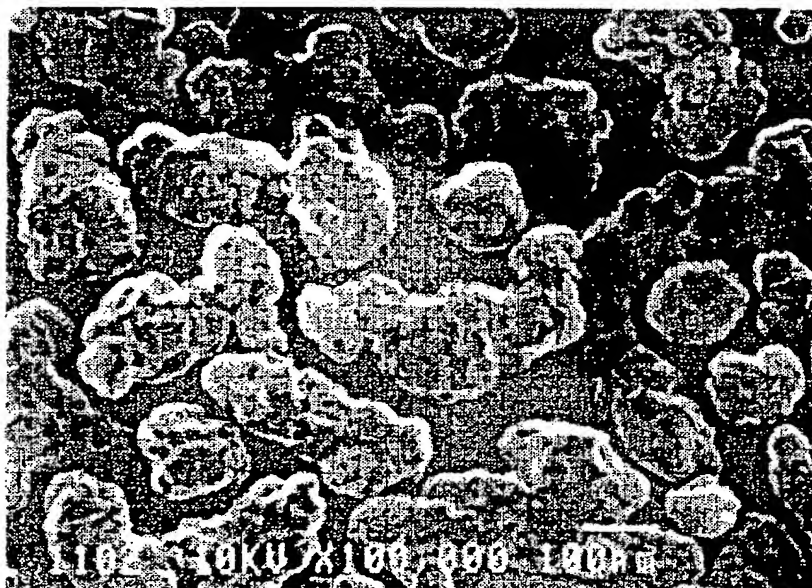
【図 10】



【図5】

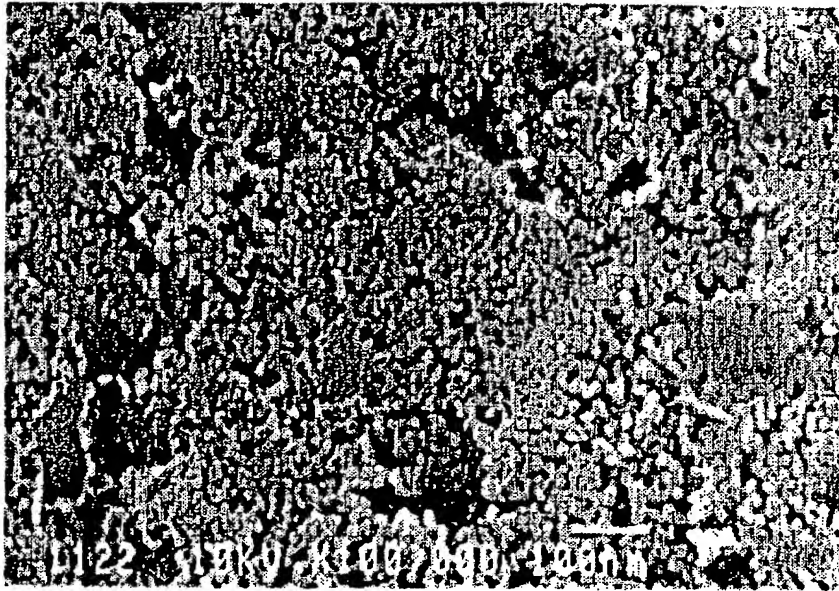


【図6】



BEST AVAILABLE COPY

【図8】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

- (72)発明者 竹内 昭博
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 伊藤 忠
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 元廣 友美
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 村崎 俊一
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

- (72)発明者 福島 英沖
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内
- (72)発明者 山口 耕治
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内
- Fターム(参考) 5F051 AA03 AA04 AA16 CA14 CB12
CB14 CB15 CB19 CB25 CB29
DA03 GA02 GA03 GA04
5F052 AA02 BB07 CA10 DA01 DA02
DB01 DB03 DB05 DB07 EA02
FA00 JA09